

(3) 3243376



EP0691582

Biblio Desc Claims Page 1

**espacenet**

## Ferrite carrier for electrophotographic developer and developer containing the carrier

Patent Number:  EP0691582, B1

Publication date: 1996-01-10

Inventor(s): KOBAYASHI HIROMICHI (JP); SATO YUJI (JP); HONJO TOSHIO (JP); KAYAMOTO KANAO (JP); OGATA MASAHIRO (JP)

Applicant(s): POWDERTECH CO LTD (JP)

Requested Patent:  JP8022150

Application Number: EP19950110079 19950628

Priority Number (s): JP19940174909 19940705

IPC Classification: G03G9/107

EC Classification: G03G9/107

Equivalents: DE69509975D, DE69509975T, JP3243376B2,  US5595850

Cited patent(s): US5268249; EP0351712; US5306592; JP59111159

---

### Abstract

---

A ferrite carrier for electrophotographic developers which comprises a Mn-Mg ferrite having the general formula  $(\text{MnO})_x(\text{MgO})_y(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$  wherein  $x + y + z = 100$  mol% and SrO is substituted for a part of MnO, MgO and/or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3243376号

(P3243376)

(45)発行日 平成14年1月7日(2002.1.7)

(24)登録日 平成13年10月19日(2001.10.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 G 0 3 G 9/107  
 9/08  
 9/113  
 H 0 1 F 1/36

識別記号

F I  
 G 0 3 G 9/08  
 H 0 1 F 1/36  
 G 0 3 G 9/10 3 2 1  
 3 5 1

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-174909  
 (22)出願日 平成6年7月5日(1994.7.5)  
 (65)公開番号 特開平8-22150  
 (43)公開日 平成8年1月23日(1996.1.23)  
 審査請求日 平成12年3月30日(2000.3.30)

(73)特許権者 000231970  
 パウダーテック株式会社  
 千葉県柏市十余二217番地  
 (72)発明者 本庄 俊夫  
 千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
 (72)発明者 佐藤 祐二  
 千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
 (72)発明者 茅本 金男  
 千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
 (74)代理人 100086287  
 弁理士 伊東 哲也  
 審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真現像剤用フェライトキャリアおよび該キャリアを用いた現像剤

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式

$(MnO_x)(MgO_y)(Fe_2O_3)_z$ 、  
 (ここで、 $x + y + z = 1.00 \text{ mol}$  1%である)  
 において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ がそれぞれ3.5~4.5、5~1.5及び4.5~5.5 mol 1%の組成であり、 $MnO_x$ 、 $MgO$ 及び $Fe_2O_3$ の一部を $SrO$ で0.35~5.0 mol 0.1%置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項2】請求項1に記載のキャリア表面に樹脂被覆したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項3】請求項1または2に記載のフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複写機、プリンター等に使用される二成分系電子写真現像剤用キャリアおよび該キャリアを用いた現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法に使用される二成分系現像剤はトナーとキャリアより構成されており、キャリアは現像ボックス内でトナーと混合搅拌され、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。

【0003】キャリアはマグネット上に残り、再び現像ボックスに戻り、新たなトナーと再び混合搅拌され、繰り返し使用される。

【0004】従って、現像剤としては所望の画像特性(画像濃度、カブリ、白斑(キャリア飛散)、階調性、

解像力等)を、初期から耐刷期間中変化が少なく、安定して維持するためには、当然のことながら、キャリアの特性が使用期間中、変化が生じることがなく、かつ安定であることが要求されている。

【0005】近年、二成分系現像方式において、高画質画像を得るために従来の酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉の代わりに、 $M_x M'_y O_z$  ( $F_{e_2} O_3$ )<sub>a</sub> (ここでM, M'は金属元素、a, b, xは整数を示す)で代表されるソフトフェライト、例えばNi-Znフェライト、Cu-ZnフェライトあるいはCu-Zn-Mgフェライト等のキャリアに用いられてきた。

【0006】しかし、これらのソフトフェライトキャリアは、従来から用いられている鉄粉キャリアに比べ高画質画像を得るのに有利な特質を多く持っているが、最近、環境規制が厳しくなり、Ni、Cu、Znなどの金属が敬遠されるようになってきた。

【0007】環境に優しいという点から言えば、従来から用いられている鉄粉キャリアやマグネタイトキャリアなどもあるが、これらのキャリアでも上記フェライトキャリア並みの画質及び寿命を得ることは難しい。このような点から、フェライトキャリアが使用されるようになり、鉄粉キャリアに比べて長寿命にはなったものの、さらに長寿命化が望まれている。

【0008】また、環境に優しいという観点から見れば、従来から提案されているフェライトキャリアの中にLi-Mn系フェライトがあるが、Liは温度、湿度などの周囲環境の影響を受けやすく、特性が大きく変化するために実用化されていない。さらに、Mn-Mg系フェライトも提案されているが、従来から用いられているフェライトキャリアと同様にキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させる課題は達成されていないのが現状である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来技術の課題を解消し、フェライトキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させることにより画質および耐久性に優れ、環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れた電子写真現像剤用キャリアを提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、所定の組成を有するMn-Mg系フェライトに所定量の酸化ストロンチウムSrOを置換することにより、上記目的が達成できることを見い出し本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、下記一般式  
 $(MnO_x MgO_y Fe_{e_2} O_3)_z$  (ここで、 $x+y+z=100 mol\%$ である)  
 において、 $x, y$ 及び $z$ がそれぞれ $35 \sim 45, 5 \sim 15$ 及び $45 \sim 55 mol\%$ の組成であり、 $MnO_x MgO_y$

O及び $Fe_{e_2} O_3$ の一部をSrOで $0.35 \sim 5.0 mol\% 1\%$ 置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアにある。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のフェライトキャリアは、所定の組成を有するMn-Mg系フェライトキャリアであって、その組成は下記式で示される。

【0014】 $(MnO_x MgO_y Fe_{e_2} O_3)_z$

上記一般式において $x+y+z=100 mol\% 1\%$ であり、基本組成として $x, y$ および $z$ はそれぞれ $35 \sim 45, 5 \sim 15$ 及び $45 \sim 55 mol\% 1\%$ の範囲が好ましい。また、本発明においてはMnO、MgO及び $Fe_{e_2} O_3$ の一部をSrOで置換する。SrOの置換量は、 $0.35 \sim 5.0 mol\% 1\%$ が好ましい。

【0015】SrOの量が $0.35 mol\% 1\%$ 以下では、飛散物の磁化が減少し、一方、SrOの量が $5.0 mol\% 1\%$ 以上では、残留磁化、保磁力が発生し、キャリア粒子間で凝集が生じるため好ましくない。このように、SrOの置換量が $0.35 \sim 5.0 mol\% 1\%$ の範囲内にあれば、フェライトキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させることができ、これにより画質および耐久性に優れ、環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れたキャリアが得られる。

【0016】本発明のフェライトキャリアは、鉄粉キャリアやマグネタイトキャリアと比較して磁化が小さく、磁気ブラシの穂が柔らかくなるためソフトな現像ができる、また、絶縁破壊電圧が高いことなどにより高画質が得られる。

【0017】本発明のフェライトキャリアの粒径は平均粒径 $1.5 \sim 2.0 \mu m$ 程度のものであり、さらに好ましくは平均粒径 $2.0 \sim 1.5 \mu m$ である。特に好ましくは平均粒径 $2.0 \sim 1.0 \mu m$ である。平均粒径が $1.5 \mu m$ 未満になるとキャリア粒子の分布において微粉が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなり、現像の際にキャリア飛散が生じる。また、キャリア平均粒子が $2.0 \mu m$ を超えると、キャリアの比表面積が低下し、現像の際にトナー飛散が生じ、またベタ黒部の再現が悪く好ましくない。

【0018】本発明のフェライトキャリアの抵抗値は、 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot cm$ の範囲、好ましくは $10^9 \sim 10^{13} \Omega \cdot cm$ の範囲である。また、本発明のフェライトキャリアの飽和磁化値は、 $2.0 \sim 7.5 emu/g$ の範囲、好ましくは $3.0 \sim 7.5 emu/g$ である。

【0019】次に、本発明のフェライトキャリアの製造方法について簡単に述べる。

【0020】まず、Mn-Mg系フェライトにおいて、MnO、MgO及び $Fe_{e_2} O_3$ がそれぞれ $35 \sim 45, 5 \sim 15$ 及び $45 \sim 55 mol\% 1\%$ の組成となるように各酸化物を適量配合し、さらにこれにSrOまたは最終的にSrOとなるSrCO<sub>3</sub>を所定量配合し、通常、水を

加え、湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で1時間以上、好ましくは1～20時間粉碎混合する。このようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉碎した後700～1200℃の温度で仮焼成する。見掛け密度をさらに下げたい場合は仮焼成の工程を省いてよい。仮焼成後さらに湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で1.5μm以下、好ましくは5μm以下、さらに好ましくは2μm以下に粉碎した後、必要に応じ分散剤、バインダー等を添加し、粘度調整後、造粒し、1000～1500℃の温度で1～24時間保持し、本焼成を行なう。

【0021】この焼成物を、粉碎し、分級する。なお、さらに必要に応じ還元を若干行なった後に表面を低温で再酸化してもよい。

【0022】次に、このようにして得られた本発明のSrOで置換したMn-Mg系フェライトキャリアの表面を樹脂で被覆する。本発明のフェライト粒子の被覆に用いられる樹脂としては、各種の樹脂を用いることは可能である。正荷電性トナーに対しては、例えばフッ素系樹脂、フッ素アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂等を用いることができ、好ましくは縮合型のシリコーン系樹脂がよい。また、逆に負荷電性トナーに対しては例えアクリル・スチレン系樹脂、アクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂およびその硬化樹脂、シリコーン系樹脂、シリコーンアクリル変性樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、好ましくはアクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の硬化樹脂および縮合型のシリコーン系樹脂がよい。また必要に応じ荷電制御剤または抵抗制御剤等を添加してもよい。

【0023】このような樹脂の被覆量としては、キャリア芯材に対して0.05～10.0wt%が好ましく、特に0.1～7.0wt%が好ましい。樹脂量が0.05wt%未満ではキャリア表面に均一な被覆層を形成することができず、また10wt%を超えると被覆層が厚くなりすぎ、キャリア粒子同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

【0024】また、樹脂コーティング方法としては、樹脂を溶剤に希釈し、キャリア芯材の表面に被覆するのが一般的である。ここに用いられる溶剤は、各樹脂に可溶なものであればよく、有機溶剤に可溶性のある樹脂である場合は、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール等が挙げられ、水溶性樹脂またはエマルジョンタイプであれば水を用いればよい。また、キャリア芯材表面に、溶剤で希釈された樹脂を被覆させる方法は、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、混練法等により塗布され、その後、溶剤を揮発させる。なお、このような溶剤を用いた湿式法ではなく、乾式法によってキャリア芯材表面に樹脂粉を被覆することも可能である。

【0025】樹脂をキャリア芯材表面に被覆後、焼付する場合は、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれで

もよく、例えば固定式または流動式電気炉、ロータリーア式電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼付でもよい。焼付の温度は使用する樹脂により異なるが、融点またはガラス転移点以上の温度は必要であり、また熱硬化性樹脂または縮合型樹脂では、十分硬化が進む温度まで上げる必要がある。

【0026】このようにして、キャリア芯材表面に樹脂が被覆、焼付けされた後、冷却され、解碎、粒度調整を経て樹脂コーティングキャリアが得られる。

10 【0027】本発明のフェライトキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。ここに用いられるトナーとしては、結着樹脂中の着色剤等を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0028】本発明に用いることのできる荷電制御剤としては、任意の適当なものを用いることができる。例え正荷電性トナー用としては、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等があり、負荷電性トナー用としては、含金属モノゾ染料等が挙げられる。

【0029】着色体としては、従来より知られている染料および/または顔料が使用可能である。例えカーボンブラック、フタロシアニンブルー、ペーマメントレッド、クロムイエロー、フタロシアニングリーン等を使用することができる。この着色剤の含有量は結着樹脂1.0wt%に対し、0.5～1.0wt%程度でよい。その他、トナーの流動性、耐凝集性向上のためシリカ微粉体、チタニア等の如き外添剤をトナー粒子に応じて加えることができる。

【0030】トナーの製造方法は特に限定されるものではなく、例え結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分混合し、次いで、二軸押出機等で溶融混練し、冷却後、粉碎、分級し、外添剤を添加後、ミキサー等で混合することにより得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1-3

MnOを3.5mol%、MgOを1.5mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4.5mol%及びSrCO<sub>3</sub>を0.5mol%湿式ボールミルで5時間粉碎、混合し、乾燥させた後、850℃で1時間保持し、仮焼成を行なった。これを湿式ボールミルで7時間粉碎し、3μm以下とした。このスラリーに分散剤およびバインダーを適量添加し、

次いでスプレードライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて、1200°Cで4時間保持し、本焼成を行なった。その後、解碎し、さらに分級して平均粒径50μm、30~70μmの粒径分布をもつフェライト粒子の芯材を得た。

【0032】この造粒フェライト粒子の成分分析を行なったところMnOが35mol%、MgOが14.5mol%、SrOが0.5mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50mol%であった(実施例1)。

【0033】実施例1とまったく同様の方法により、SrOおよびMgOの組成比率を変えたMn-Mg系フェライトキャリアを得た(実施例2、3)。

【0034】これらのフェライト粒子を芯材とし、シリコーン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20wt%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)をトルエン溶剤に溶解させ、流動床を用いてキャリア芯材に対し0.6wt%コーティングし、さらに250°Cで3時間焼付を行ない、上記樹脂によって被覆されたフェライトキャリアを得た。

【0035】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアについて、飛散量の試験を行った。

【0036】飛散量の試験方法は、フェライトキャリア(試料)600gを東芝社製のレオドライ7610複写機用の現像ボックスに入れ、モーターにて回転数158rpmで10分間攪拌した際、現像ボックスより飛散した試料を回収し、その飛散量と飛散物についての1KOe時の磁化を求めた。

【0037】ここで、飛散量の試験を行う前のキャリアの磁化をXとし、飛散物の磁化をYとして、Y/Xの値により評価した。

【0038】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 比較例1~3

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成でSrOを含まない組成比の異なるMn-Mg系フェライトキャリアの芯材を得た。

【0039】これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同一の樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0040】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg

系フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った。

【0041】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 比較例4~7

比較例1~3とまったく同様の方法により、表1に示されるような組成でSrOを含まず、さらにBaO、CaO、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ添加したMn-Mg系フェライトキャリアの芯材を得た。

【0042】これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1と同様の方法により樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアを得た。

【0043】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った。

【0044】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 比較例8

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないCu-Zn系フェライトキャリアの芯材を得た。

#### 比較例9

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないZn-Ni系フェライトキャリアの芯材を得た。

#### 比較例10

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないMg-Cu-Zn系フェライトキャリアの芯材を得た。

#### 比較例11~12

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないLi系フェライトキャリアの芯材を得た(比較例11~12)。

【0045】このようにして得られた比較例8~12のフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同一の樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0046】このようにして樹脂被覆された各フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った(比較例8~12)。

【0047】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 【0048】

#### 【表1】

No.	組成 (mol %)											キャリアの飛散量 (mg)	試験前の磁化 X (emu/g)	飛散物の磁化 Y (emu/g)	Y/X	
	MnO	MgO	CuO	ZnO	Li <sub>2</sub> O	NiO	SrO	BaO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
実施例 1	35	14.5				0.5						50	6	54.0	54.0	1.0
実施例 2	35	10.3				4.7						50	5	52.0	52.0	1.0
実施例 3	40	10				0.4						49.6	4	58.0	58.0	1.0
比較例 1	30	20										50	15	52.0	18.5	0.356
比較例 2	35	15										50	23	54.0	22.5	0.417
比較例 3	40	10										50	27	55.0	25.0	0.455
比較例 4	35	14.5				0.5						50	27	54.0	21.0	0.389
比較例 5	35	14.5					0.5					50	46	53.0	6.0	0.113
比較例 6	35	14.5						0.5				50	166	53.0	2.0	0.038
比較例 7	35	14.5							0.5			50	12	53.0	45.5	0.858
比較例 8		20	25									55	152	60.0	53.0	0.883
比較例 9			37		13							50	29	49.0	34.5	0.704
比較例 10		11	9	30								50	205	48.0	38.0	0.791
比較例 11				13.8								86.2	531	59.0	9.0	0.153
比較例 12				16.7								83.3	36	60.0	20.0	0.333

表1に示された結果から明らかなように、所定の組成のMn-Mg系フェライトにSrOを所定濃度に置換した本発明のフェライトキャリアの飛散量は、比較例1～12に比較して極めて少ない。また、飛散量の試験を行う前のキャリアの磁化と、飛散物についての磁化の値より明らかのように、キャリア粒子間の磁化のバラツキが殆どないことが分かる。

#### 【0049】

【発明の効果】以上説明したように、所定の組成のMn-Mg系フェライトにSrOを所定濃度に置換制御した

30 本発明のフェライトキャリアは、従来のSrOを含まないMn-Mg系、Cu-Zn系、Zn-Ni系およびMg-Cu-Zn系フェライトキャリア粒子に比べて飛散量が極めて少なく、かつキャリア粒子間の磁化のバラツキが殆どない電子写真現像剤用キャリアが得られる。また、本発明の電子写真現像用Mn-Mg-Srフェライトキャリアによって、現像に際して所望の画質特性を得るために幅の広い設計ができると共に、厳しい環境規制にも充分対応できる。

フロントページの続き

(72)発明者 尾形 正広

千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内

(72)発明者 小林 弘道

千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内

(56)参考文献

特開 昭60-227269 (JP, A)

特開 昭58-123550 (JP, A)

特開 昭58-145621 (JP, A)

特開 昭59-111159 (JP, A)

特開 昭63-184764 (JP, A)

特開 昭64-28233 (JP, A)

特開 昭64-28234 (JP, A)

特開 昭64-28236 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G03G 9/08

G03G 9/10